



TITLE:

External Vibration in Complex Crystals

AUTHOR(S):

永井, 旺二郎

CITATION:

永井, 旺二郎. External Vibration in Complex Crystals. 物性研究 1971, 17(2): C16-C19

ISSUE DATE:

1971-11-20

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/88373>

RIGHT:

西山賢一

視点から生体運動系（主に筋収縮と原形質流動）を調べる研究を紹介する予定であったが、時間が大巾に超過したので、又の機会としてここで打切る。

参 考 文 献

- 1) 最新の論文をあげておく。
R. Lefever and G. Nicolis, J. theor. Biol. **30**, 267 (1971).
- 2) A. M. Turing, Phil. Trans. Roy. Soc. (London) B **237**, 37 (1952).
- 3) J. Higgins, Ind. Engng. Chem. ind. (int) Edn., **59**, 19 (1967).

この論文に、これまでの chemical oscillation の現象と理論的扱い（現象論的な）がまとめられている。

External Vibration in Complex Crystals

神戸大・理 永井 旺二郎

複雑な分子結晶の問題は従来余り考えられていなかったが中性子線回折実験の技術の進歩及び大型電子計算機の開発に伴って特に諸外国で研究が行なわれるようになった。ここで今迄に行なわれているこの種類の研究を紹介し問題点を論じた

複雑な結晶の問題ではカップリングの強い幾つかの原子又はイオンの集まりを一つの大きな分子のように考えて（これを分子群 molecular group と呼ぶ）そして分子群の間の相互作用を考える。分子群としての振幅を外部振動（External vibration）分子群内の振動を内部振動（internal vibration）と言う。このような考え方が成立するのは、（1）結晶内にあるときと溶液内にあるときの分子群の内部振動数が非常に似ていることと、（2）内部振動数と外部振動数に大きな差があるときである。例として NH_4Cl 内の NH_4^+ イオンについて内部振動を見よう。結晶内と溶液内とで NH_4^+ イオンの内部振動数の差は

表にみられるように 1% 前後である。又内部振動数は数千 cm^{-1} であるが、外部振動数はその約 $1/10$ である。

NH_4^+ イオンの振動数

振 動	溶液中のイオン (cm^{-1})	結 晶 内
ν_1 (非 縮 退)	3 0 3 3	3 0 4 8
ν_2 (2重縮退)	1 6 8 5	1 6 8 3
ν_3 (3重縮退)	3 1 3 4	3 0 8 6
ν_4 (3重縮退)	1 3 9 7	1 4 0 2

研究の対象となっているものは hexamine, Naphthalene などの分子結晶の他に CaWO_4 , $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ などの無機化合物である。これらの物質の振動数スペクトルを中性子線回折によって調べ、理論的解析によって分子群間の相互作用についての知識又振動数スペクトルのモードの性質についての知識を得ることができる。分子が非常に大きく複雑なため、今までの理論的解析では、(イ) 微小振動を考え、相転移などは余り考えない、(ロ) 基底状態など分子配列の問題は考えない、(ハ) 分子間力についてのくわしい理論的考察は行なわない、と話が限られている。

単位胞の中に μ ケの原子と ν ケの直線状でない分子があると仮定する。 $3\mu + 6\nu$ ケの外部振動 branch があり、そのうち 3 ケは acoustic branch で残りの $(3\mu + 6\nu - 3)$ ケの external branch と internal branch は optical branch である。分子又は原子の重心の変位ベクトルを $\mathbf{u}^t(\ell, \kappa)$ 、分子の重心の周りの回転の変位ベクトルを $\mathbf{u}^r(\ell, \kappa)$ で表わす。但し ℓ は単位胞を指定し κ は胞内の分子又は原子の番号である。そうすると系の運動エネルギー T は座標を結晶軸に平行にとって

$$\begin{aligned}
 T = & \frac{1}{2} \sum_{\ell} \sum_{\kappa=1}^{\mu+\nu} \sum_{\alpha} m_{\kappa} [\dot{\mathbf{u}}_{\alpha}^t(\ell, \kappa)]^2 \\
 & + \frac{1}{2} \sum_{\ell} \sum_{\kappa=\mu+1}^{\mu+\nu} \sum_{\alpha, \beta} I_{\alpha\beta}(\kappa) \dot{\mathbf{u}}_{\alpha}^r(\ell, \kappa) \cdot \dot{\mathbf{u}}_{\beta}^r(\ell, \kappa)
 \end{aligned}$$

但し, $I_{\alpha\beta}(\kappa)$ は κ 分子の慣性能率テンソルである。微小振動を考えているので, ポテンシャルエネルギー Φ を変位ベクトルについて二次まで展開して

$$\begin{aligned}\Phi = & \frac{1}{2} \sum_{\ell, \ell'} \left[\sum_{\kappa \kappa'} \sum_{\alpha, \beta} \phi_{\alpha\beta}^{tt}(\ell\kappa, \ell'\kappa') u_{\alpha}^t(\ell\kappa) u_{\beta}^t(\ell'\kappa') \right. \\ & + \sum_{\kappa, \kappa'} \sum_{\alpha, \beta} \phi_{\alpha\beta}^{tr}(\ell\kappa, \ell'\kappa') u_{\alpha}^t(\ell\kappa) u_{\beta}^r(\ell'\kappa') \\ & + \sum_{\kappa \kappa'} \sum_{\alpha\beta} \phi_{\alpha\beta}^{rt}(\ell\kappa, \ell'\kappa') u_{\alpha}^r(\ell\kappa) u_{\beta}^t(\ell'\kappa') \\ & \left. + \sum_{\kappa \kappa'} \sum_{\alpha\beta} \phi_{\alpha\beta}^{rr}(\ell\kappa, \ell'\kappa') u_{\alpha}^r(\ell\kappa) u_{\beta}^r(\ell'\kappa') \right]\end{aligned}$$

と書ける。上の式を解いて振動数スペクトルを求め, 実験とのくわしい比較をすると言うのが実験解析の手順である。しかし問題はそれ程簡単ではない。と言うのは分子に働らく力の常数 $\phi_{\alpha\beta}^{rt}$ などの形が知られていないからである。しかも大きな分子の場合には ϕ は複雑な形をしていると思われる。以下で一つの例として Hexamethylene Tetramin (HMT) についての Cochran-Pawley による研究を紹介する。

HMT の分子式は $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$ である。分子構造は CH_2 が正八面体の頂点にあり, N は正八面体の中心を正四面体的にとり囲んでいる。この分子 (八面体) は体心立方格子を作っていて HMT は空間群 T_d^3 に属する。Cochran らは力の常数を分子論的立場からは考えず, 単なるパラメーターと仮定して計算を進め, 数値計算によって格子振動の振動数スペクトルを求めた。そして理論曲線と中性子線回析によって得た実験値に最もよく一致させるようにパラメーターを定めた。最隣接分子間の力の常数の行列 $\phi(0,1)$ は

$$\phi(0,1) = \begin{bmatrix} \text{XX}^{tt} & \text{XY}^{tt} & \text{XZ}^{tt} & \text{XX}^{tr} & \text{XY}^{tr} & \text{XZ}^{tr} \\ \text{YX}^{tt} & \text{YY}^{tt} & \text{YZ}^{tt} & \text{YX}^{tr} & \text{YY}^{tr} & \text{YZ}^{tr} \\ \text{ZX}^{tt} & \text{ZY}^{tt} & \text{ZZ}^{tt} & \text{ZX}^{tr} & \text{ZY}^{tr} & \text{ZZ}^{tr} \\ \text{XX}^{rt} & \text{XY}^{rt} & \text{XZ}^{rt} & \text{XX}^{rr} & \text{XY}^{rr} & \text{XZ}^{rr} \\ \text{YX}^{rt} & \text{YY}^{rt} & \text{YZ}^{rt} & \text{YX}^{rr} & \text{YY}^{rr} & \text{YZ}^{rr} \\ \text{ZX}^{rt} & \text{ZY}^{rt} & \text{ZZ}^{rt} & \text{ZX}^{rr} & \text{ZY}^{rr} & \text{ZZ}^{rr} \end{bmatrix}.$$

この $\phi(0,1)$ が (111) 一軸のまわりの 120° の回転に対して不変であること

$$\phi(0,1) = C_3(111)\phi(0,1)C_3^T(111)$$

などの条件から未知パラメーターの数は36ケから6ケに減ずる。第二隣接分子間にも力が働らくと仮定すると未知パラメーターの数は更に6ケふえる。

12ケのパラメーターを上述べた方法で定めたのだが、最隣接分子間の力だけを仮定したのでは理論と実験を合わせることは出きなかったとのことである。この分子の構造を見るとHMT分子は8重極子モーメントと16重極子モーメントをもっていると想像される。この電氣的多重極子相互作用の他に電子雲の重なりによる斥力などが働らくと考えられる。これらを用いて問題を解くのは或程度意味のあることと思われる。Naphthalene, Anthracene, Adamantane などについても同様な実験と解析がなされているがパラメーターの数はいずれも非常に多い。これらの物質では分子間の斥力ポテンシャルも異方性が大きいと予想される。上に似た問題であるが、もっと簡単な分子 CO_2 についての理論的研究がWalmsley-Popleによってなされた。四重極子相互作用とLennard-Jones potentialを用いて振動数を求めているが、波数ベクトル k が0の場合のみを考えているのでLibrational mode と translational mode との coupling は表われていない。

参 考 文 献

G.Venkataraman and V.C.Sahni : Rev. Mod. Phys. **42** 409 (1970).